



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 32 562 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 32 562.5  
㉑ Anmeldetag: 29. 9. 92  
㉒ Offenlegungstag: 31. 3. 94

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 41 M 5/26**

B 41 M 5/30  
C 09 D 5/26  
C 09 D 7/12  
// C 09 B 11/04, 11/02,  
21/00, 57/00, C 09 D  
131/04, 101/16,  
105/00, 103/02,  
139/08, 189/00

DE 42 32 562 A 1

㉔ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:  
Ooms, Pieter, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;  
Klug, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim, DE;  
Rasp, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 5060 Bergisch  
Gladbach, DE

- ㉖ Thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial besonderer Stabilität mit Anthranilsäure enthaltenden Komponenten
- ㉗ Nicht-reversible thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien  
enthalten Anthranilsäuren oder deren Salze.

DE 42 32 562 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoreaktives Aufzeichnungsmaterial, enthaltend Trägermaterial, Farbstoffbildner, Additive und gegebenenfalls saure Entwickler.

Es ist bekannt, thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien herzustellen, indem man zunächst folgende wäßrige Dispersionen herstellt:

- a) eine Dispersion, die mindestens einen farblosen oder schwach gefärbten Farbstoffbildner enthält,
- b) eine Dispersion, die mindestens einen sauren Entwickler enthält und gegebenenfalls
- c) eine Dispersion, die mindestens einen Sensibilisator und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält,

diese Dispersionen mischt, das Dispersionsgemisch auf ein Trägermaterial aufträgt, z. B. auf Papier oder Kunststoffolie, und trocknet.

Die Dispersionen b) und c) können gegebenenfalls als eine gemeinsame Dispersion hergestellt werden. Man braucht diese einzelnen Dispersionen auch nicht zu mischen, man kann sie auch nacheinander auf ein Trägermaterial auftragen.

Das Trägermaterial kann als solches oder in vorbehandelter, z. B. vorbeschichteter Form zum Einsatz gelangen. Eine solche Vorbeschichtung kann das Trägermaterial in beliebiger Weise konditionieren, z. B. hinsichtlich Glätte, Saugfähigkeit und/oder Reflexionsvermögen.

In der thermoaktiven Schicht werden mit Hilfe thermischer Energie, beispielsweise durch einen Thermokopf, Bilder oder Informationen durch Farbbildung erzeugt. Solche Systeme sind u. a. beschrieben in den JP-OS'en 57-191 089, 58-205 793, 58-205 795, 58-209 592, 58-211 494, 58-098 285, 58-289 591, 58-211 493 und 59-9092, sowie DE-OS 32 42 262, EP-OS 173 232 und US-PS 4 713 364.

Solche wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien können z. B. als Thermopapiere in Druckern von Computern, in Fahrkartenautomaten, in Etikettendruckern, in Schreibern von beispielsweise medizinischen Meßinstrumenten und in Fernkopierern (Telefaxgeräte) angewendet werden.

Ein großer Nachteil der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien ist die mangelnde Stabilität der erzeugten Bilder gegen Fette und Weichmacher.

Die Stabilität gegen solche Einflüsse ist besonders wichtig bei Etiketten für Lebensmittel, beim Aufbewahren medizinischer Informationen und bei Informationen, die über einen Fernkopierer empfangen worden sind. Beispielsweise bei Kontakt mit Fetten oder Weichmachern, wie sie in Kunststoffhüllen enthalten sein können, in denen entsprechende Ausdrücke sortiert und gelagert werden, verblassen die Bilder und Informationen in der thermosensitiven Schicht oder verschwinden im Laufe der Zeit nahezu ganz. Zwar kann durch Beschichten der thermosensitiven Schicht mit bestimmten Materialien (siehe z. B. DE-OS 38 28 731 und GB-OS 2 122 363) das Verblässen oder Verschwinden der Bilder und Informationen verzögert oder verhindert werden, jedoch wird durch diese Übersichtung die Sensitivität des thermosensitiven Aufzeichnungsmaterials so stark gesenkt, daß sie in schnell laufenden Fernkopierern, die Thermopapiere mit höherer Sensitivität benötigen, nicht mehr oder nur unter hohem Intensitätsverlust der Bilder und Informationen verwendet werden können. Außerdem ist eine nachträgliche Beschichtung ein kostenintensiver Prozeß.

In JP-OS 58-005 288, JP-OS 59-209 192 und JP-OS 57-045 093 werden Bisphenolcarbonsäuren und deren Ester als Entwickler beschrieben, die zur Verbesserung der Fett- und Weichmacherstabilität von thermosensitivem Aufzeichnungsmaterial beitragen sollen. Deren Wirkung ist jedoch entweder schwach oder verbunden mit einer mangelhaften Lagerstabilität, die zu einer starken Vergrauung der sonst meist weißen thermosensitiven Aufzeichnungsmaterialien führt.

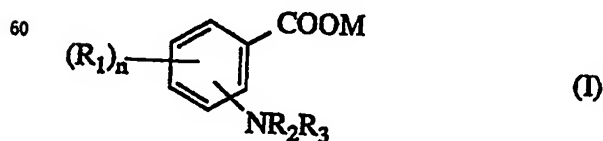
Die EP-OS 29 529 beschreibt die Herstellung von Anthranilsäure-Alkanolammoniumsalzen und deren Verwendung als schaumarme Korrosionsinhibitoren.

Die Verwendung von Anthranilsäure als amphotere Komponente in Rezepturen für reversible thermosensitive Aufzeichnungssysteme wird in der EP-OS 418 399 erwähnt. Die vorliegende Erfindung richtet sich jedoch auf nicht-reversible und besonders stabile Aufzeichnungsmaterialien.

Die EP-OS 0 218 810, die EP-OS 0 271 081 und DE-OS 27 24 107 beschreiben die Verwendung von Metallsalzen substituierter Salicylsäuren in Aufzeichnungsmaterialien. Nachteilig hierbei ist, daß bei deren Verwendung in thermosensitiven Schichten der Weißgrad mangelhaft ist, verbunden mit einer sehr schlechten Lagerstabilität.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial mit hoher thermischer Sensitivität und guter Stabilität gegen Fette und Weichmacher bei gleichzeitig hohem Weißgrad und guter Lagerstabilität.

Es wurden nun nicht-reversible thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens eine Anthranilsäure oder ein Salz davon der Formel (I)



in der  
 $\text{R}_1$  für Hydroxy, Halogen,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_5$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkyl oder Phenyl steht,  
 $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Aryl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Acy,  $\text{C}_1$ - bis

C<sub>20</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryloxy-carbonyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylaminocarboxyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Arylamino-carboxyl stehen,

n für null, eins oder zwei steht und

M für Wasserstoff oder ein Äquivalent eines mehrwertigen Metallions steht, und gegebenenfalls wenigstens eine basische Verbindung enthalten.

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind solche, bei denen

R<sub>1</sub> für Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, i-Propyl, Pentyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 1-Hexyl, i-Butyl, Phenyl, Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Dodekanoyl, Octadekanoyl, Benzoyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Phenoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Methylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl oder Phenylaminocarbonyl stehen, wobei R<sub>3</sub> auch für Aminocarbonyl steht,

n die oben angegebene Bedeutung hat und

M für Wasserstoff oder ein Äquivalent von Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> oder Ti<sup>4+</sup> steht

und im Falle M = Wasserstoff, wenigstens eine basische Verbindung enthalten ist.

Beispielsweise kann es sich bei den basischen Verbindungen um Verbindungen mehrwertiger Metalle handeln, wie um Hydroxide, Oxide und/oder Carbonate von Magnesium, Zink, Calcium, Aluminium, Blei, Bor und/oder Titan.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen

R<sub>1</sub> für Hydroxy, Chlor, Brom, Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, i-Propyl, Pentyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und n die oben angegebene Bedeutung haben und

M für Wasserstoff oder ein Äquivalent von Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> oder Pb<sup>2+</sup> steht,

und im Falle M = Wasserstoff, wenigstens ein Hydroxid, Oxid und/oder Carbonat von Magnesium, Zink, Calcium, Aluminium, Bor und/oder Blei enthalten ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen

R<sub>1</sub> für Hydroxy, Chlor, Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, i-Propyl, Pentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,

R<sub>2</sub> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Propyl, Pentyl, Hexyl oder Phenyl steht,

R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Propyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Butyl, Phenyl, Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Dodekanoyl, Octadekanoyl, Benzoyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Phenoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Methylaminocarbonyl oder Phenylaminocarbonyl steht,

n für null oder eins steht und

M für Wasserstoff oder ein Äquivalent von Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> oder Ca<sup>2+</sup> steht und

im Falle M = Wasserstoff, mindestens ein Oxid, Hydroxid und/oder Carbonat von Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> und/oder Pb<sup>2+</sup> enthalten ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen

R<sub>1</sub> für Wasserstoff,

R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder Methyl steht,

R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Formyl, Acetyl, Propionyl, Dodekanoyl, Octadekanoyl, Benzoyl, Ethoxycarbonyl oder Phenoxycarbonyl steht,

n für null oder eins steht,

M für Wasserstoff oder ein Äquivalent von Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> oder Ca<sup>2+</sup> steht und

im Falle M = Wasserstoff, mindestens ein Oxid, Hydroxid und/oder Carbonat von Magnesium, Zink und/oder Calcium enthalten ist.

Für erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien sind Anthranilsäuren und Salze davon der Formel (I) geeignet, bei denen sich die NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>-Gruppe in ortho-, meta- oder para-Stellung zur COOM-Gruppe befindet.

Bevorzugt befindet sich die NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>-Gruppe in ortho- oder meta-Stellung zur COOM-Gruppe. Besonders bevorzugt befindet sich die NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>-Gruppe in ortho-Stellung zur COOM-Gruppe.

Die Anthranilsäuresalze (Formel (I), M ≠ Wasserstoff) können z. B. nach an sich bekannten Verfahren aus den entsprechenden freien Anthranilsäuren (Formel (I), M = Wasserstoff) hergestellt werden. Freie Anthranilsäuren der Formel (I), bei denen wenigstens einer der Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> von Wasserstoff verschieden ist, können z. B. aus Anthranilsäuren der Formel (I), bei denen wenigstens einer der Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> für Wasserstoff steht, hergestellt werden, indem man sie mit Verbindungen der Formel (II) umsetzt

R-X (II)

in der

R für den einzuführenden Rest R<sub>2</sub> oder R<sub>3</sub> und

X für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe stehen,

(siehe beispielsweise A. 205, 130 (1880); Chem. Ber. 42, 3480 (1909); B. 22, 1672 (1889)).

In Formel (II) kann X z. B. für Fluor, Chlor, Brom, Iod oder Acyloxy mit 1 bis 22 C-Atomen stehen.

Freie Anthranilsäuren (Formel (I), M = Wasserstoff) können z. B. mit wäßrigen Basen, z. B. wäßrigem Alkalihydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat zu einem entsprechenden Anthranilsäure-Alkalisalz umgesetzt werden. Aus der wäßrigen Lösung eines solchen Alkalisalzes kann man z. B. durch Umsetzung mit einem löslichen Salz des Typs M'An (M' = 1 Äquivalent eines mehrwertigen Metalls wie bei der Definition von M

angegeben, An = 1 Äquivalent eines Anions, M'An = löslich) ein Anthranilsäuresalz der Formel (I) (M ≠ Wasserstoff) herstellen.

Bei einem anderen Verfahren mischt man ein Oxid oder Hydroxid des gewünschten mehrwertigen Metalls im stöchiometrischen Verhältnis mit einer freien Anthranilsäure der Formel (I) (M = Wasserstoff) in wäßriger Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von einem Cosolvens, erhitzt die Mischung und erhält so ein Salz der entsprechenden Anthranilsäure (M ≠ H) der Formel (I).

Die Gemische aus Anthranilsäuren der Formel (I) und basischen Verbindungen können aus den Komponenten z. B. durch intensive Durchmischung in handelsüblichen Mischvorrichtungen (z. B. Starmix® oder Korundscheibenmühlen) oder z. B. durch direkte Herstellung einer diese Komponenten enthaltenden Dispersion erhalten werden. Die Herstellung einer derartigen Dispersion kann z. B. dadurch erfolgen, daß man eine oder mehrere Anthranilsäuren der Formel (I) und eine oder mehrere basische Verbindungen gleichzeitig oder nacheinander in übliche Dispergierhilfsmittel enthaltende wäßrige Lösungen einrührt.

In den Gemischen kann das Molverhältnis der Anthranilsäure der Formel (I) zu den basischen Verbindungen beispielsweise 0,05 bis 5 : 1 betragen. Bevorzugt liegt es bei 0,15 bis 3 : 1, besonders bevorzugt bei 0,2 bis 2,5 : 1.

Im folgenden werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Anthranilsäuresalze und Gemische aus Anthranilsäure und basischen Verbindungen als erfindungsgemäße Farbstabilisatoren bezeichnet.

Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können beliebige, als Farbgeber übliche Leukofarbstoffe enthalten. Bevorzugt sind Leukofarbstoffe vom Triphenylmethan-, Fluoran-, Phenothiazin-, Auramin-, Spiropyran- und Indolinophthalid-Typ, die jeweils allein oder in Kombination angewendet werden können.

Beispiele für solche Farbgeber sind:

3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid (= Kristallviolett-lacton), 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-chlorphthalid, 3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran, 3-Dimethylamino-5,7-dimethylfluoran, 3-Diethylamino-7-methylfluoran, 3-(N-p-Tolyl-N-ethylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 2-[3,6-Bis-(diethylamino)-9-(o-chloranilino)-xanthyl]benzoesäurelactam, 3-N-Methyl-N-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N,N-Diethylamino)-5-methyl-7-(N,N-dibenzylamino)-fluoran, 6'-Chlor-8'-methoxy-benzoindolino-spiropyran, 3-(2'-Hydroxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-methoxy-5'-nitrophenyl)-phthalid, 3-(2'-Methoxy-4'-dimethylaminophenyl)-3-(2'-hydroxy-4'-chlor-5'-methylphenyl)-phthalid, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofurfuryl)-amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Ethyl-N-(2-ethoxypropyl)-amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl-N-isopropyl)-amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Morpholino-7-(N-propyltrifluormethylanilino)-fluoran, 3-Diethylamino-5-chlor-7-(N-benzyl-trifluormethylanilino)-fluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-7-(α-phenylethylamino)-fluoran, 3-Diethylamino-7-(o-methoxycarbonylphenylamino)-fluoran, 3-Diethylamino-5-methyl-7-(α-phenylethylamino)-fluoran, 3-Diethylamino-7-piperidinofluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3,6-Bis-(dimethylamino)-fluorenspiro(9,3')-6-dimethylaminonaphthalid, 3-(N-Benzyl-N-cyclohexylamino)-5,6-benzo-7-naphthylamino-4'-bromfluoran, 3-Diethylamino-6-chlor-7-anilinofluoran, 3-N-Methyl-N-isopropyl-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Ethyl-N-amy-6-methyl-7-anilinofluoran und 3-Diethylamino-6-methyl-7-(2',4'-dimethylanilino)-fluoran.

Als Farbentwickler können erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien beliebige übliche Elektronenakzeptoren enthalten, die bei Wärmezufuhr die Farbbildung des Leukofarbstoffs induzieren. Beispielsweise kommen hierfür in Frage Polyphenole, Hydroxydiphenylsulfone, Hydroxydiphenylsulfoxide, Hydroxybenzoesäureester, Ester der Gallensäuren, Hydroxydiphenylsulfide, Hydroxydiphenyldisulfide, Salicylsäuren, deren Ester oder Amide, Hydroxynaphthalinsäuren, deren Ester oder Amide, Bis-(hydroxyphenylthio)-dioxalkane, Bis-(hydroxyphenylthio)-oxaalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane und Bis-(hydroxyphenyl)-alkansäureester.

Einzelbeispiele für solche Farbentwickler sind

4,4'-Isopropylidenbisphenol, 4,4'-Isopropylidenbis(o-methylphenol), 4,4'-sek-Butylidenbisphenol, 4,4'-Isopropylidenbis(2-tert-butylphenol), 4,4'-Cyclohexylidendiphenol, 4,4'-Isopropylidenbis(2-chlorphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-Butylidenbis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan, 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenyl)sulfon, Bis(p-hydroxyphenyl)sulfon, 4-Isopropoxy-4'-hydroxydiphenylsulfon, 4-Benzoyloxy-4'-hydroxydigallat, Laurylgallat, Octylgallat, 1,7-Bis(4-hydroxyphenylthio)-3,5-dioxaheptan, 1,5-Bis(4-hydroxyphenylthio)-3-oxapentan, 1,3-Bis(4-hydroxyphenylthio)-propan, 1,3-Bis(4-hydroxyphenylthio)-2-hydroxypropan, N,N'-Diphenylthioharnstoff, N,N'-Di(m-chlorphenyl)-thioharnstoff, Salicylanilid, 5-Chlor-salicylanilid, 2-Hydroxy-3-naphthoesäure, 2-Hydroxy-1-naphthoesäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-benzylacetat, 3,4-Dihydroxyphenyl-4'-methylphenylsulfon, 1,7-Bis(4-hydroxyphenylthio)-3-dioxaheptan, 1,5-Bis(4-hydroxyphenylthio)-3-oxapentan, 1,4-Bis(4-hydroxyphenylthio)-butan und 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-essigsäuremethylester.

Vorzugsweise, jedoch nicht zwingend, enthalten erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien neben Farbgebern, Farbentwicklern und erfindungsgemäßen Farbstabilisatoren zusätzlich sogenannte Sensibilisatoren. Hierbei kann es sich um übliche wärmeschmelzbare Substanzen handeln, die in der Lage sind, die Farbentwicklungsgeschwindigkeit zu beschleunigen und/oder die Farbbildung zu verstärken. Solche Sensibilisatoren können beispielsweise einen Schmelzpunkt im Bereich 70 bis 140°C, vorzugsweise 70 bis 130°C und insbesondere 75 bis 120°C aufweisen und beispielsweise aus folgenden Substanzklassen stammen: aromatische Sulfonamide, Carbonamide, Anilide, p-Hydroxybenzoesäureester, Oxalsäurediester, Diphenylsulfone, Benzylidiphenyle, Terphenyle, Phenylsalicylsäureester, Terephthalsäurediester, Isophthalsäurediester und Wachse (siehe auch JP-OS'en 57-191 089, 58-98 285, 58-205 793, 58-205 795, 58-209 591, 58-209 592, 58-211 493, 58-211 494 und 59-9092).

Beispiele für Sensibilisatoren sind

Stearylamid, Benzolsulfonsäureanilid, p-Benzylbiphenyl, Dibenzyloxalat, Dimethylterephthalat, 1- und 2-Benzylloxynaphthalin, Ethylenglykol-m-tolyether, Diphenylcarbonat, Terephthalsäuredibenzylester, Isophthalsäuredibenzylester, m-Terphenyl, 1,2-Diphenoxyethan, Benzyl-p-hydroxybenzoat und Bis-(2-(4-methoxy)-phenyloxyethyl)-ether.

Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können gegebenenfalls außerdem Bindemittel und/oder sonstige übliche Zusätze enthalten. Bei den Bindemitteln kann es sich beispielsweise um teilweise oder vollständig verseiftes Polyvinylacetat, Hydroxyethylcellulose, Gummi arabicum, Stärke, Polyvinylpyrrolidon oder Kasein handeln, bei den sonstigen Zusätzen beispielsweise um Füllstoffe, oberflächenaktive Mittel, Antioxidantien und/oder Entschäumer.

Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Feinpulver von anorganischen Verbindungen wie Calciumverbindungen, Siliciumdioxid, Titanoxid, Bariumsulfat, Talkum und oberflächenbehandeltes Siliciumdioxid, sowie Feinpulver von organischen Verbindungen wie Harnstoff, Formaldehydharzen, Styrol-Methacrylsäure-Copolymeren, Polystyrolharzen und Polyacrylcopolymeren (siehe z. B. DE-OS 37 15 724).

Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können die verschiedensten Trägermaterialien enthalten. In Frage kommt beispielsweise beliebiges Papier, das unvorbehandelt oder vorbehandelt zum Einsatz gelangen kann. Bevorzugt sind Papiere wie sie üblicherweise zur Herstellung von Kopien auf Fernkopierern, Etiketten und Fahrkarten, zur Kennzeichnung von Fracht- und Gepäckstücken, für wissenschaftliche und medizinische Datenaufzeichnung und für ähnliche Zwecke verwendet werden. Bei vorbehandelten Papieren kann es sich beispielsweise um vorbeschichtete Papiere handeln, wobei die Beschichtung beispielsweise zum Zwecke des Aufbringens von Füllstoffen und/oder zur Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit dienen kann. Derartige Vorbehandlungen können auf einer oder beiden Seiten des Papiers vorgenommen worden sein. Das Papier kann auch kalandriert oder ein- oder beidseitig in der Papiermaschine geglättet worden sein. Eine Seite des Papiers, vorzugsweise die Rückseite, kann gegebenenfalls auch mit Plastikmaterial, Gelatine, Klebstoff und/oder einer Release-Schicht versehen worden sein. Für erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien sind beispielsweise Papiere mit einem Flächengewicht von 20 bis 200 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 30 bis 100 g/m<sup>2</sup> geeignet. Für erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können als Trägermaterialien auch beliebige Folien verwendet werden. Bevorzugt sind solche Folien, die üblicherweise als Trägermaterialien für die Overhead-Projektion oder sonstige Präsentationssysteme zum Einsatz gelangen. Weiterhin kann als Trägermaterial auch Pappe und Karton verwendet werden, die gegebenenfalls wie beim Papier als Trägermaterial beschrieben, beschichtet und/oder vorbehandelt sein können.

Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können in der Beschichtung (d. h. ohne Berücksichtigung des Trägermaterials) beispielsweise 0,1 bis 40 Gew.-% erfindungsgemäße Farbstabilisatoren enthalten. Bevorzugt beträgt diese Menge 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%. Die Beschichtung kann weiterhin beispielsweise 1 bis 20 Gew.-% Farbgeber enthalten. Bevorzugt beträgt die Farbgeber-Menge 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%. Die Beschichtung kann beispielsweise weiterhin 0 bis 30 Gew.-% Farbentwickler enthalten. Bevorzugt sind dabei Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere solche von 10 bis 20 Gew.-%. Weiterhin kann die Beschichtung Sensibilisatoren beispielsweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% enthalten. Bindemittel und übliche Zusätze können in der Beschichtung beispielsweise in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-% enthalten sein, bevorzugt sind hier 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Die Summe aller Bestandteile der Beschichtung ergibt 100 Gew.-%.

Erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien können beispielsweise hergestellt werden, indem man zunächst Ausgangsdispersionen herstellt, nämlich eine Farbgeberdispersion, eine Dispersion, enthaltend erfindungsgemäße Farbstabilisatoren und eine Entwicklerdispersion. Die Ausgangsdispersionen kann man mischen und dann mit einem geeigneten Gerät, z. B. einer Rakel, auf ein Trägermaterial, z. B. auf eine Kunststoffolie oder Papier, aufbringen.

Bindemittel und sonstige Zusätze kann man gegebenenfalls einer, mehreren oder allen der Ausgangsdispersionen oder dem Gemisch dieser Dispersionen zufügen. Man kann auch so verfahren, daß man einzelne Ausgangsdispersionen oder beliebige unterschiedliche Gemische von Ausgangsdispersionen nacheinander auf ein Trägermaterial aufbringt.

Nach dem Aufbringen einzelner oder aller Dispersionen schließt sich eine Trocknung an.

Bevorzugt stellt man erfindungsgemäße thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien wie folgt her (Teile sind Gewichtsteile):

#### a. Herstellung einer Farbgeberdispersion

5 bis 95 Teile eines oder mehrerer Farbgeber, bevorzugt 20 bis 75 Teile, besonders bevorzugt 30 bis 50 Teile werden in 272 Teilen einer wäßrigen Polyvinylacetatlösung, die aus 0,1 bis 30 Teilen, bevorzugt 1 bis 20 Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Teilen teilverseiftem Polyvinylacetat und 90 Teilen Wasser besteht, eingebracht und so lange gemahlen (z. B. mit einer Sandmühle) bis die mittlere Teilchengröße der Farbgeberpartikel 3 µm oder weniger beträgt.

#### b. Herstellung einer Entwicklerdispersion

1 bis 50 Teile eines oder mehrerer Farbentwickler, bevorzugt 5 bis 30 Teile, besonders bevorzugt 10 bis 20 Teile und 10 bis 100 Teile eines oder mehrerer Sensibilisatoren, bevorzugt 20 bis 80 Teile, besonders bevorzugt 35 bis 60 Teile sowie 1 bis 20 Teile eines oder mehrerer Antioxidantien, bevorzugt 3 bis 15 Teile, besonders bevorzugt 5 bis 10 Teile werden in 250 Teilen einer wäßrigen Polyvinylacetatlösung eingebracht, die aus 0,1 bis 30

Teilen, bevorzugt 1 bis 20 Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Teilen, teilverseiftem Polyvinylacetat und 90 Teilen Wasser besteht, und so lange gemahlen (z. B. mit einer Sandmühle) bis die mittlere Teilchengröße aller festen Partikel 3 µm oder weniger beträgt.

5 c. Herstellung einer Dispersion, enthaltend erfindungsgemäße Farbstabilisatoren

5 bis 50 Teile erfindungsgemäße Farbstabilisatoren (bestehend aus einem Anthranilsäuresalz der Formel (I) (M ≠ Wasserstoff) oder einer Anthranilsäure der Formel (I) (M = Wasserstoff) im Gemisch mit einer basischen Verbindung), bevorzugt 10 bis 45 Teile, besonders bevorzugt 20 bis 35 Teile, werden in 70 Teilen einer wäßrigen Polyvinylacetatlösung eingerührt, die aus 0,1 bis 30 Teilen, bevorzugt 1 bis 20 Teilen, besonders bevorzugt 1,5 bis 15 Teilen, teilverseiftem Polyvinylacetat und 66 Teilen Wasser besteht und so lange gemahlen (z. B. in einer Sandmühle) bis die mittlere Teilchengröße 3 µm oder weniger beträgt.

15 d. Herstellung einer Füllstoffdispersion

10 bis 100 Teile eines oder mehrerer Füllstoffe, bevorzugt 15 bis 70 Teile, besonders bevorzugt 20 bis 50 Teile, werden in 70 Teilen Wasser eingerührt und so lange gemahlen (z. B. in einer Sandmühle) bis die mittlere Teilchengröße 3 µm oder weniger beträgt.

20 e. Herstellung einer Binderlösung

1 bis 50 Teile eines oder mehrerer Binder (z. B. Polyvinylacetat), bevorzugt 5 bis 30 Teile, besonders bevorzugt 10 bis 20 Teile werden in 90 Teilen Wasser gelöst.

25 f. Herstellung einer Streichfarbe

120 bis 40 Teile, bevorzugt 100 bis 50 Teile, besonders bevorzugt 80 bis 60 Teile der Dispersion b. werden mit 30 bis 0,5 Teilen, bevorzugt 25 bis 3 Teilen, besonders bevorzugt 20 bis 5 Teilen der Dispersion a., 40 bis 0,5 Teilen, bevorzugt 30 bis 5 Teilen, besonders bevorzugt 20 bis 10 Teilen der Dispersion c., 60 bis 5 Teile, bevorzugt 50 bis 10 Teile, besonders bevorzugt 40 bis 20 Teile, der Dispersion d. und 40 bis 0,5 Teile, bevorzugt 30 bis 5 Teile, besonders bevorzugt 20 bis 10 Teile der Dispersion e. zusammengerührt und mit verdünnter Lauge auf einen pH-Wert von 6 bis 14, bevorzugt 7 bis 11, besonders bevorzugt 7,5 bis 9,5 eingestellt.

35 g. Herstellung eines erfindungsgemäßen thermoaktiven Aufzeichnungsmaterials

Die Streichfarbe wird mittels einer Draht rakel auf eine Papieroberfläche in einer Menge aufgebracht, die einem Beschichtungsgewicht von 2 bis 15 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 5 bis 12 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 7,5 bis 10,5 g/m<sup>2</sup> entspricht.

Nach dem Trocknen wird das beschichtete Papier vorzugsweise kalandriert.

40 Die Beurteilung erfindungsgemäßer und nicht erfindungsgemäßer thermoreaktiver Aufzeichnungsmaterialien in den nachfolgenden Beispielen wurde gemäß folgenden Meßmethoden durchgeführt:

a. Optische Dichte

45 In einem Thermoprinter (Sharp CE 700 P) wurde mit maximaler Energie eine Fläche von 4 × 0,9 cm vollschwarz gedruckt. Die optische Dichte dieser Meßfläche wurde mit einem Macbeth Densitometer RD 917 (Fa. Kollmorgen AG, Schweiz) bestimmt.

b. Fettstabilität

50 Es wurde zunächst die optische Dichte gemäß a. bestimmt. Auf die bedruckte Fläche wurde dann mit einem Tiefdruckgerät (Rastertiefe 150 #, Fa. Gockel, Deutschland) eine 20gew.-%ige Lösung von Rizinusöl in Cyclohexan gedruckt. Nach 3 Stunden Lagerung des bedruckten Papiers bei 60°C wurde erneut die optische Dichte (analog a. gemessen und die verbliebene Intensität in Prozent wie folgt errechnet:

$$\% \text{ verbliebene Intensität} = \frac{\text{optische Dichte mit Fett} \times 100 \%}{\text{optische Dichte ohne Fett}}$$

c. Weichmacherstabilität

65 Die Weichmacherstabilität wurde bestimmt, indem zunächst in einem Thermoprinter (Sharp CE 700 P) mit maximaler Energie eine Fläche von 4 × 4 cm mit unterschiedlicher Rasterdichte in der Druckfläche schwarz gedruckt wurde.

Von dieser Fläche wurde die Absorption mit Hilfe eines Efrepho 44 381 (Fa. Carl Zeiss, Deutschland)

bestimmt. Die Rückseite der bedruckten Fläche wurde auf eine Stahlplatte gelegt, die bedruckte Fläche mit einer PVC-Folie, die 30 Gew.-% Weichmacher (Diocetylphthalat) enthielt, bedeckt und mit einem Stahlblock der Größe 4 x 3 x 2,5 cm belastet. Das entsprach einem Druck von 200 kg/m<sup>2</sup>.

Nach 24 Stunden Lagerung bei 50°C wurde von der bedruckten Fläche erneut die Absorption bestimmt und die verbliebene Intensität in Prozent wie folgt errechnet:

$$\begin{aligned} \% \text{ Absorption} &= 100 \times \frac{\text{gemessene \% Remission des unbedruckten Papiers} - \text{gemessene \% Remission des bedruckten Papiers}}{\text{gemessene \% Remission des unbedruckten Papiers}} \\ \% \text{ verbliebene Intensität} &= \frac{\% \text{ Absorption nach Folienkontakt} \times 100}{\% \text{ Absorption vor Folienkontakt}} \end{aligned}$$

#### d. Weißgrad und Lagerstabilität

Der Weißgrad wurde als % Remission ermittelt (großer Wert entspricht großem Weißgrad), die unerwünschte Verfärbung des unbedruckten Papiers nach Lagerung bei 60°C wurde als % Absorption aus der Remission (wie unter c. ausgeführt) berechnet (großer Wert entspricht dunklem Papier).

#### e. Sensitivität

Die Sensitivität wurde bestimmt, indem mit einem Thermoprintertestgerät TP 104 (Fa. Geminus, Deutschland) jeweils eine Fläche von 5,5 x 0,8 cm bei einer Kopfspannung von 26 V und variablen Brennzeiten vollschwarz gedruckt wurde. Von diesen Flächen wurde mit einem Macbeth-Densitometer RD 917 die optische Dichte bestimmt. Ein Thermopapier ist umso sensitiver, je größer die Unterschiede in den optischen Dichten bei kurzen und längeren Brennzeiten sind.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Farbstabilisatoren sind auch als Entwickler und/oder Additive in kohlefreien Durchschreibesystemen geeignet.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien weisen gleichzeitig eine Stabilisierung der Farbe auch bei längerer Lagerzeit, gute Lichtstabilitäten und ausgezeichnete Stabilitäten gegenüber Wasser, Weichmachern, Fetten und Inhaltsstoffen von Textmarkierungsstiften auf, wobei gleichzeitig ein hoher Weißgrad des Papiers auch bei längerer Lagerzeit und/oder bei erhöhter Temperatur erhalten bleibt.

#### Beispiele

Im folgenden beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht und entsprechende Mengen bedeuten gleiche Gewichtsmengen.

##### Beispiel 1

Herstellung einer erfindungsgemäß einzusetzenden Anthranilsäure-Magnesiumsalz enthaltenden Dispersion. Eine Suspension von 53,7 g N-Acetylanthranilsäure und 6,1 g Magnesiumoxid in 400 ml Wasser wurde für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, wobei die Reaktanten in Lösung gingen. Nach Einengen im Hochvakuum bei 80°C isolierte man das Magnesiumsalz. 30 g des Salzes wurden in 70 g einer 4%igen Polyvinylacetatlösung (hergestellt aus Mowiol® 8/88) eingerührt. Dann wurde die grobe Dispersion mit 400 g Glasperlen (Durchmesser 1 mm) in einer Sandmühle gemahlen, bis eine Teilchengröße von ca. 2,5 µm erreicht war (Dispersion 1).

##### Beispiel 2

Herstellung einer erfindungsgemäß einzusetzenden Anthranilsäure-Zinksalz enthaltenden Dispersion. Man legte 33,6 g Natriumhydrogencarbonat in 400 ml Wasser vor und gab portionsweise unter Rühren 71,6 g N-Acetylanthranilsäure zu und rührte noch 15 min nach. Anschließend tropfte man eine Lösung von 27,2 g Zinkchlorid in 100 ml Wasser hinzu und erhitzte für 1 Stunde auf 90°C. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und so das Zinksalz erhalten. Die Dispergierung wurde analog Beispiel 1 durchgeführt.

##### Beispiel 3

Herstellung einer erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersion, enthaltend N-Acetylanthranilsäure und Magnesiumhydroxid (2 : 1)

358 g N-Acetylanthranilsäure wurden mit 58,3 g Magnesiumhydroxid vermahlen, 30 g dieser Mischung wurden in 70 g einer 4%igen Polyvinylacetatlösung (hergestellt aus Mowiol® 8/88) eingerührt. Dann wurde die



grobe Dispersion mit 400 g Glasperlen (Durchmesser 1 mm) in einer Sandmühle gemahlen, bis eine mittlere Teilchengröße von ca. 2,5 µm erreicht war.

#### Beispiel 4

5

Herstellung einer erfindungsgemäß einzusetzenden Dispersion, enthaltend N-Acetylanthransäure und Zinkoxid

18,9 g N-Acetylanthransäure und 4,3 g Zinkoxid wurden in 70 g einer 4%igen Polyvinylacetatlösung (hergestellt aus Mowiol® 8/88) eingerührt und wie in Beispiel 3 beschrieben in einer Sandmühle vermahlen.

#### Beispiel 5 (zum Vergleich)

Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials ohne einen erfindungsgemäßen Farbstabilisator

15

In 605 g Wasser wurden 10 g Polyvinylacetat (Typ V 03/140 der Wacker Chemie) gelöst. In diese Lösung wurden 50 g 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-ethansäuremethylester, 60 g Dimethylterephthalat, 30 g Zinkstearat, 30 g p-Benzylbiphenyl und 15 g eines handelsüblichen Antioxidants (sterisch gehindertes Phenol) eingerührt. Dann wurde die grobe Dispersion mit 1250 g Glasperlen (Durchmesser 1 mm) in einer Sandmühle gemahlen, bis die mittlere Teilchengröße 2,5 µm betrug (Dispersion 2).

20 In 68 g Wasser wurden 4 g Polyvinylacetat (Typ V 03/140 der Wacker Chemie) gelöst. 8 g 2-Anilino-3-methyl-6-dibutylaminofluoran und 4 g Stearilsäureamid wurden eingerührt und wie oben beschrieben in einer Sandmühle gemahlen, bis die mittlere Teilchengröße 2,8 µm betrug (Dispersion 3).

25 10 g einer 30%igen Calciumcarbonatdispersion in Wasser (mittlere Teilchengröße weniger als 3 µm), 4 g einer 10%igen Polyvinylacetatlösung (Typ M 05/20 der Wacker Chemie) in Wasser, 16 g der Dispersion 2 und 4 g der Dispersion 3 wurden zusammengemischt, der pH-Wert mit 10%iger wäßriger Natronlauge auf 9 eingestellt und dann die Oberfläche eines Rohpapiers mit einem Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup> mit Hilfe einer Drahttrinkel beschichtet. Nach dem Trocknen betrug das Auftragsgewicht 8,9 g/m<sup>2</sup>. Das so erhaltene rauhe Papier wurde in einem Kalandrier mit einem Liniendruck von 80 kg/cm geglättet. Die Meßergebnisse der Beurteilung des so beschichteten Papiers sind in Tabelle 1 angegeben.

30

#### Beispiel 6

Herstellung eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials

35

Es wurde eine Beschichtungsmischung, enthaltend Calciumcarbonat, Polyvinylacetat, Wasser, die Dispersio-  
nen 2 und 3 mit 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-ethansäuremethylester als Entwickler, wie in Beispiel 5 beschrieben,  
hergestellt. 34 g dieser Mischung und 5,2 g der Dispersion 1 wurden vermischt, der pH-Wert des Gemisches mit  
10%iger wäßriger Natronlauge auf 9 eingestellt und damit die Oberfläche eines Rohpapiers mit einem Flächen-  
gewicht von 70 g/m<sup>2</sup> mit Hilfe einer Drahttrinkel beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 9,8 g/m<sup>2</sup>. Die Glättung  
erfolgte analog Beispiel 5.

40

Die Meßergebnisse der Beurteilung des so beschichteten Papiers sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiel 7 (zum Vergleich)

45

Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials ohne einen erfindungsgemäßen Farbstabilisator aber mit schützender  
Deckschicht

Beispiel 5 wurde wiederholt. Vor dem Glätten des beschichteten Papiers wurde eine zweite Beschichtung  
50 vorgenommen mit einer Mischung aus 100 Teilen 10gew.-%iger Polyvinylacetat-Lösung (hergestellt aus Mo-  
wioI® 4/98), 20 Teilen Calciumcarbonat, 10 Teilen einer Polyethylenwachseulsion (Luba-print® 499, Fa. L.P.  
Bader & Co. GmbH, Chem. Fabrik, Rottweil, Deutschland) und 55 Teilen Wasser.

Das Auftragsgewicht der zweiten Schicht betrug 6 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde analog Beispiel 5 geglättet.

55

Die Meßergebnisse der Beurteilung des so beschichteten Papiers sind in Tabelle 2 angegeben.

#### Beispiel 8 (zum Vergleich)

Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit Bisphenolcarbonsäure — nicht erfindungsgemäß

60

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 6, wobei die Dispersion 1 mit der entsprechenden Menge 4,4-Bis-  
(4-hydroxyphenyl)-pentansäure anstelle des Salzes aus Beispiel 1 hergestellt wurde.  
Die Meßergebnisse der Beurteilung des so beschichteten Papiers sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiel 9 (zum Vergleich)

65

Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit dem Salz einer Salicylsäure — nicht erfindungsgemäß

Es wurde verfahren wie in Beispiel 6, jedoch wurde anstelle der dort eingesetzten Dispersion 1 eine Dispersion



eingesetzt, die erhalten wurde aus 30 g des Zinksalzes der 3-Methylsalicylsäure und 70 g einer 10%igen wäßrigen Polyvinylacetatlösung (hergestellt aus Mowiol® 8/88).

Die Meßergebnisse der Beurteilung des so beschichteten Papiers sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiel 10 (zum Vergleich)

Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit dem Ester einer Bisphenolcarbonsäure — nicht erfindungsgemäß

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 6, wobei statt der Bisphenolcarbonsäure aus Beispiel 8 eine entsprechende Menge 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-pentansäuremethylester eingesetzt wurde.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiele 11 bis 24

Herstellung weiterer erfindungsgemäßer Aufzeichnungsmaterialien

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 6, wobei jedoch die in Tabelle 3 angeführten Anthranilsäuresalze oder Gemische aus Anthranilsäuren und basischen Verbindungen in den angegebenen Molverhältnissen als Farbstabilisatoren eingesetzt wurden.

Die Meßergebnisse der Beurteilung der so beschichteten Papiere sind in der Tabelle 3 angegeben.

#### Beispiel 25

Herstellung eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials mit 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan als Entwickler

In 635 g Wasser wurden 10 g Polyvinylacetat (Typ U 03/140 der Wacker Chemie) gelöst. In diese Lösung wurden 50 g 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 60 g p-Benzylbiphenyl, 30 g Zinkstearat und 15 g 1,1-Bis-(3-tert.butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl)-butan eingerührt und wie die Dispersion 2 in Beispiel 5 in einer Sandmühle gemahlen (Dispersion 4).

16 g der Dispersion 4, 5 g der Dispersion 1, 4 g der Dispersion 3 (aus Beispiel 5), 10 g einer 30%igen wäßrigen Calciumcarbonatdispersion (mittlere Teilchengröße weniger als 3 µm) und 4 g einer 10%igen wäßrigen Polyvinylacetatlösung (Typ M 05/20 der Wacker Chemie) wurden zusammengemischt, der pH-Wert auf 9 eingestellt und dann, wie in Beispiel 3 beschrieben, beschichtet und geglättet.

Die Meßergebnisse der Beurteilung des so beschichteten Papiers sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	optische Dichte	Fettbeständigkeit	Weichmacherbeständigkeit	Weißgrad		Lagerstabilität nach	
				ohne Öleinwirkung	mit Öleinwirkung	1 Std. bei 60°C	24 Std. bei 60°C
5 (Vgl.)	1,32	18,8 %	12,0 %	82,2 %	86,3 %	4,3 %	4,3 %
6	1,27	88,0 %	86,0 %	87,4 %	71,9 %	20,1 %	36,6 %
8 (Vgl.)	1,28	92,5 %	49,0 %	79,3 %	65,4 %	35,1 %	52,9 %
9 (Vgl.)	1,24	91,4 %	86,0 %	82,9 %	62,3 %	59,0 %	74,1 %
10 (Vgl.)	1,30	79,7 %	21,3 %	85,2 %	81,9 %	20,2 %	71,1 %

Weißgrad: je höher die angegebene %-Zahl, je weißer das Papier

Lagerstabilität: je höher die angegebene %-Zahl, je stärker die unerwünschte Vergrauung

Tabelle 2

Beispiel Nr.	optische Dichte	Fettbe- ständigkeit	Weichmacher- beständigkeit	Sensitivität bei 100 260 480 *) µ sec Einbrennzeit		
				100	260	480
5 (Vgl.)	1,32	18,8 %	12,0 %	0,05	0,71	1,31
6	1,27	88,0 %	86,0 %	0,06	0,72	1,28
7 (Vgl.)	1,11	35,8 %	19,4 %	0,03	0,32	0,81

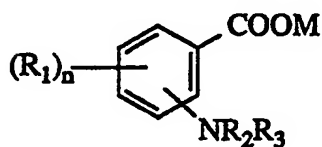
\*) siehe Meßmethode e.

Tabelle 3

Bei- spiel Nr.	modifizierte Anthranilsäure der Formel (I) (1)					basische Ver- bindung (2)	Molverhält- nis (1):(2)	Fettbe- ständigkeit	Weichmacher- beständigkeit
	M	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>	n				
11	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	1	ZnO	2:1	90,2 %	75,7 %
12	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	1	Ca(OH) <sub>2</sub>	2:1	90,0 %	75,0 %
13	H	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1	ZnO	2:1	100,0 %	112,0 %
14	H	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1	Mg(OH) <sub>2</sub>	2:1	96,3 %	103,0 %
15	H	H	COC <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	H	1	Mg(OH) <sub>2</sub>	1:1	89,4 %	95,0 %
16	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	1	Mg(OH) <sub>2</sub>	2:1	94,7 %	86,0 %
17	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	1	Mg(OH) <sub>2</sub>	1:1	96,7 %	95,5 %
18	H	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1	Mg(OH) <sub>2</sub>	1:1	103,3 %	99,4 %
19	Mg	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1	-	-	96,3 %	81,0 %
20	Mg	H	COC <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	H	1	-	-	82,2 %	74,2 %
21	Ca	H	COCH <sub>3</sub>	H	1	-	-	75,4 %	77,3 %
22	Ca	H	COC <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	H	1	-	-	84,0 %	83,5 %
23	Zn	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1	-	-	104,8 %	112,0 %
24	Zn	H	COCH <sub>3</sub>	H	1	-	-	96,2 %	67,2 %
25	Mg	H	COCH <sub>3</sub>	H	1	-	-	80,0 %	62,8 %

## Patentansprüche

1. Nicht-reversible thermoreaktive Aufzeichnungsmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Anthranilsäure oder ein Salz davon der Formel (I)



(I)

- in der  
 $R_1$  für Hydroxy, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_5$ -Alkoxy,  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl oder Phenyl steht,  
 $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{22}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryl,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Acyl,  $C_1$ -  
 5 bis  $C_{20}$ -Alkoxycarbonyl,  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Aryloxy-carbonyl,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylaminocarbonyl oder  $C_6$ - bis  $C_{10}$ -Ary-  
 laminocarbonyl stehen,  
 $n$  für null, eins oder zwei steht und  
 $M$  für Wasserstoff oder ein Äquivalent eines mehrwertigen Metallions steht,  
 enthalten.  
 2. Materialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich wenigstens eine basische  
 10 Verbindung enthalten.  
 3. Materialien nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel (I)  
 enthalten, bei denen  
 $R_1$  für Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Methyl, Ethyl,  
 Propyl, Butyl, i-Propyl, Pentyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,  
 15  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2-Propyl, 1-Pentyl, 2-Pen-  
 tyl, 1-Hexyl, i-Butyl, Phenyl, Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Dodekanoyl, Octadekanoyl, Benzoyl,  
 Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Phenoxycarbonyl,  
 Aminocarbonyl, Methylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl oder Phenylamino-  
 20 carbonyl stehen, wobei  $R_3$  auch für Aminocarbonyl steht,  
 $n$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und  
 $M$  für Wasserstoff oder ein Äquivalent von  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  oder  $Ti^{4+}$  steht  
 und im Falle  $M$  = Wasserstoff, wenigstens eine basische Verbindung enthalten ist.  
 4. Materialien nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel (I)  
 25 enthalten, bei denen  
 $R_1$  für Hydroxy, Chlor, Brom, Ethoxy, Methoxy, i-Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl,  
 i-Propyl, Pentyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht,  
 $R_2$ ,  $R_3$  die in Anspruch 3 und  $n$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und  
 $M$  für Wasserstoff oder ein Äquivalent von  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $B^{3+}$  oder  $Pb^{2+}$  steht,  
 30 und im Falle  $M$  = Wasserstoff, wenigstens ein Hydroxid, Oxid und/oder Carbonat von Magnesium, Zink,  
 Calcium, Aluminium, Bor und/oder Blei enthalten ist.  
 5. Materialien nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich in Formel (I) die  $NR_2R_3$ -Gruppe  
 in ortho- oder meta-Stellung zur COOM-Gruppe befindet.  
 6. Materialien nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Anthranilsäure der  
 Formel (I) zu den basischen Verbindungen 0,05 bis 5 : 1 beträgt.  
 35 7. Materialien nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Leukofarbstoffe von Triphenylme-  
 than-, Fluoran-, Phenothiazin-, Auramin-, Spiropyran- und/oder Indolinophthalid-Typ enthalten.  
 8. Materialien nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Elektronenakzeptoren Poly-  
 phenole, Hydroxydiphenylsulfone, Hydroxydiphenylsulfoxide, Hydroxybenzoesäureester, Ester der Gallen-  
 40 säuren, Hydroxydiphenylsulfide, Hydroxydiphenyldisulfide, Salicylsäuren, deren Ester oder Amide, Hydrox-  
 ynaphthalinsäuren, deren Ester oder Amide, Bis-(hydroxyphenylthio)-dioxalkane, Bis-(hydroxyphenyl-  
 thio)-oxaalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane oder Bis-(hydroxyphenyl)-alkansäureester enthalten.  
 9. Materialien nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie wärmeschmelzbare Sensibilisato-  
 45 ren mit einem Schmelzpunkt im Bereich 70 bis 140°C enthalten.  
 10. Materialien nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bindemittel und/oder sonstige  
 übliche Zusätze enthalten.